(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167311
(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/2059 (2013.01)
H01G 9/2013 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0065180
(22) 출원일자 2023년05월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (제2공학관 701-3호)
권태혁
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 101-7, 503동 1503호(구영2차푸르지오)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인지원, 유미특허법인

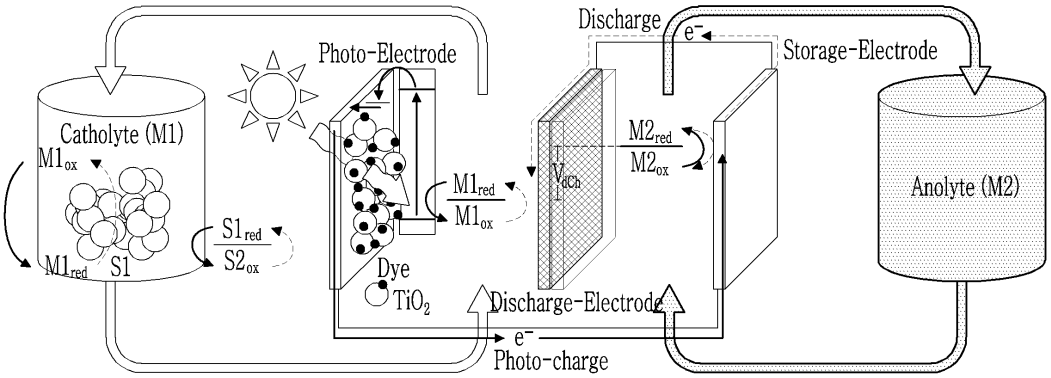
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **고에너지 밀도 및 높은 충전 효율을 갖는 실내조명 발전 태양전지-흐름전지 일체형 장치 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

고에너지 밀도 및 높은 충전 효율을 갖는 태양전지-흐름전지 일체형 장치 및 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 빛의 형태로 버려지는 실내조명에너지를 활용하여 이를 전기에너지로 변환할 수 있고, 상기 변환되는 에너지 양 및 저장효율이 향상된 태양전지-흐름전지 일체형 장치 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 9/2036 (2013.01)
H01G 9/2036 (2013.01)
Y02E 10/542 (2020.08)
(72) 발명자
이명희
울산광역시 울주군 범서읍 천상길 55, 102동 108호(천상벽산아파트)
윤소연
대구광역시 동구 효신로6길 53 (효목동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

고체 활물질(S)이 도입된 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치에 있어서,

광 전극(Photo-electrode, PE);

저장 전극(storage-electrode, SE);

상기 광 전극과 저장 전극 사이에 위치하는 방전 전극(discharge-electrode, DE);

상기 광 전극과 방전 전극 사이의 광 전극부에 구비되며 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 광 전극 전해질(M1);

상기 저장 전극과 방전 전극 사이의 저장 전극부에 구비되며 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 저장 전극 전해질(M2); 및

상기 광 전극 전해질이 포함된 외부전해조 내부에 도입되며 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 고체 활물질(S);이 고정된 구조물;을 포함하고,

상기 광 전극 전해질(M1) 및 고체 활물질(S)을 수용하는 제1 외부전해조;

상기 저장 전극 전해질(M2)을 수용하는 제2 외부전해조;

상기 제1 외부전해조와 제2 외부전해조에서 각각 광 전극 전해질(M1) 과 저장 전극 전해질(M2)을 셀 내부로 공급하는 제1 펌프 및 제2 펌프;로 구성된 셀 외부를 포함하는,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광 전극에 적층되는 염료 감응 금속산화물 입자는 TiO_2, ZnO, NiO 및 Al_2O_3로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 산화물에 부착되는 광 감응성 염료는 Y123, DN-F10 및 XY1b로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 저장 전극은 Pt 금속, 카본펠트, 카본페이퍼 및 카본 블랙 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방전 전극은 리튬이온 전도성 분리막의 양면 중 광 전극과 마주하는 면에 백금(Pt)을 증착시켜 형성되는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고체 활물질(S)은 니켈폼(Ni-foam) 기재 내부에 고정된 형태로 제작되어 제1 외부전해조 내에 위치하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고체 활물질(S)은 슬러리 용액에 포함되어 드롭캐스팅(drop casting) 방식으로 니켈폼 기재 내부에 코팅되는 것이고,

상기 슬러리 용액은 고체 활물질, 도전제, 바인더, 용매를 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고체 활물질(S)은 산화/환원종의 농도에 상관없이 전위가 일정하게 유지되는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광 전극 전해질 내부에 도입되는 고체 활물질(S)은 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

[화학식1] $Li_aNi_{1-(x+y+z)}Co_xMn_yMe_zO_2$

(여기서, Me는 Fe, Mo, Cr, Na, K, Pt, Ca, Au, B, V, Sn, P, Sr, Ba, B, Ti, Zr, Al, Hf, Ta, Mg, V, Zn, Si, Y, Sn, Ge, Nb, W 및 Cu로부터 선택되는 1종 이상인 것이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.1$이다.)

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 구리계 물질은 $Cu(dmp)_2$, $Cu(bpy)_2$, $Cu(tmby)_2$ 및 $Cu(dmby)_2$으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 이온 또는 염을 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 광 전극 전해질의 충전 전위는 0.6 내지 1.2 V vs. NHE 범위이고, 방전 전위는 0.6 내지 1.1 V vs. NHE 범위를 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 p-벤조퀴논계 물질은 1,4-benzoquinone, 2-methyl-1,4-benzoquinone 및 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 1000 lux의 광조건 하에 2시간 충전한 후 방전 시, 방전용량이 90 내지 100㎂h 범위인 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 광-전기 전환효율은 1000 lux 조건 하에, 10 내지 11% 범위인 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치.

청구항 15

(a) TiO_2, ZnO, NiO 및 Al_2O_3로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 광 전극을 제조하는 단계;

(b) Pt 금속, 카본펠트, 카본페이퍼 및 카본 블랙 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 저장 전극을 제조하는 단계;

(c) 리튬이온 전도성 분리막의 광 전극과 마주하는 면에 백금(Pt)을 증착시켜 방전 전극을 제조하는 단계;

(d) 상기 광 전극과 상기 방전 전극 사이의 광 전극부에 주입되는 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 광 전극 전해질(M1)을 준비하는 단계;

(e) 상기 저장 전극과 상기 방전 전극 사이의 저장 전극부에 주입되는 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 저장 전극 전해질(M2)을 준비하는 단계;

(f) 상기 광 전극 전해질(M1)을 수용하는 제1 외부전해조 내에 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 고체 활물질(S)로 도입하는 단계;

(g) 상기 광 전극 및 저장 전극 사이에 상기 방전 전극을 구비하고 상기 고체 활물질(S)이 도입된 광 전극 전해질(M1) 및 저장 전극 전해질(M2)을 포함하여 셀 어셈블리를 형성하는 단계;

(h) 상기 광 전극 전해질(M1) 및 고체 활물질(S)을 수용하는 제1 외부전해조 및 제1 펌프를 준비하여 셀 어셈블리의 광 전극부와 연결하는 단계; 및

(i) 상기 저장 전극 전해질(M2)을 수용하는 제2 외부전해조 및 제2 펌프를 준비하여 셀 어셈블리의 저장 전극부와 연결하는 단계;를 포함하는,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 광 전극 전해질(M1) 내에 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 고체 활물질(S)로

도입하는 (f)단계는,

드롭캐스팅(drop casting)방식을 채용하여 니켈폼 기재 내부를 슬러리 용액으로 코팅하는 것이고,

상기 슬러리 용액은 고체 활물질(S), 도전제, 바인더 및 용매를 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 고체 활물질(S)은 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법.

[화학식1] $Li_aNi_{1-(x+y+z)}Co_xMn_yMe_zO_2$

(여기서, Me는 Fe, Mo, Cr, Na, K, Pt, Ca, Au, B, V, Sn, P, Sr, Ba, B, Ti, Zr, Al, Hf, Ta, Mg, V, Zn, Si, Y, Sn, Ge, Nb, W 및 Cu로부터 선택되는 1종 이상인 것이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.1$이다.)

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 도전제는 카본블랙, acetylene black, super P 및 ketjen black으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 바인더는 PVdF(Polyvinylene fluoride)이고,

상기 용매는 NMP(N-methyl pyrrolidone)를 포함하는,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 고체 활물질(S)은 슬러리 용액 전체 중량을 기준으로 80 내지 95 중량% 범위로 슬러리 용액에 혼합되는 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 광 전극 전해질(M1)의 중량에 대한 고체 활물질(S)의 중량의 비는 0.07 : 1 내지 1.66 : 1 범위인 것인,

염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 고에너지 밀도 및 높은 충전 효율을 갖는 태양전지-흐름전지 일체형 장치 및 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 빛의 형태로 버려지는 실내조명에너지를 활용하여 이를 전기에너지로 변환할 수 있고, 상기 변환되는 에너지양 및 저장효율이 향상된 태양전지-흐름전지 일체형 장치 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 중립에 대한 중요성이 대두되면서 신재생 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 태양광 에너지의 경

우 대량의 에너지 생산이 가능하여 고효율 발전을 목표로 하는 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.

[0003] 그러나 대용량 태양광 발전시스템의 경우, 태양광 세기, 입사각에 의한 발전 효율이 민감하여, 대면적 모듈의 구비가 필수적이며 대면적 모듈 설치를 위한 공간 확보 및 모듈에 대한 지속적인 관리를 필요로 한다.

[0004] 특히 도심지역에 대용량 태양광 발전시스템을 적용하려는 경우에는 고층 건물로 인한 태양광의 세기 및 입사각이 제한되는 문제점이 있다. 아울러 발전에 요구되는 면적이 부족하여 실질적으로 원거리 설치 및 송신과정이 필수적이다. 따라서, 도심 지역 환경에 맞춘 새로운 기술의 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

[0005] 이와 함께 최근 사물인터넷(IoT) 산업이 발달함에 따라, 에너지 발전원과 사용처와의 밀접성이 더욱 중요한 요소로 떠오르고 있으며, 사물인터넷(IoT) 산업요소의 핵심인 센서들은 낮은 소비전력을 특징으로 한다. 따라서 기존 태양광 발전시스템과는 다른 방식의 에너지 발전-전송-사용에 대한 시각 및 새로운 시스템의 적용을 필요로 한다.

[0006] 도심지역에서는 에너지 소비의 약 40 %가 건물에 소비되고 있으며, 그 중 약 10% 정도가 실내조명을 통해 빛의 형태로 버려지고 있다. 이 실내조명을 활용하면 10%의 새로운 에너지를 재활용할 수 있어, 도심 환경에 적합한 실내조명 재활용 연구가 최근 들어 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. 상기 실내조명을 재활용한 에너지시스템은 차세대 사물인터넷 산업과 잘 부합하는 에너지시스템으로 대두되고 있다.

[0007] 이러한 이유로, 최근에는 실내조명 에너지를 재활용하기 위해 염료감응형 태양전지와 다양한 이차전지와 일체형 시스템이 개발되고 있다.

[0008] 그러나 현존하는 태양전지-리튬이차전지 시스템의 경우, 실내조명에서 높은 효율을 갖지만 에너지 저장용량이 매우 작다는 단점이 있다. 또한 이를 극복하기위해 마련된 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 경우 에너지 저장용량은 크지만, 두 전해질의 불안정성으로 인해 저장 효율이 매우 낮다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 실내조명에서 높은 발전 효율 및 향상된 에너지 저장 용량을 갖는 태양전지-흐름전지 일체형 시스템 및 장치를 제공하고자 한다. 구체적으로 내부 액체 활물질에 적합한 고체 활물질을 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에 적용하여, 에너지 전환 효율 및 에너지 밀도의 향상을 도모하고자 한다. 아울러 상기 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 전기화학적 성능을 향상시키기 위한 고체 활물질의 도입 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지-흐름전지 일체형 장치는, 고체 활물질(S)이 도입된 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치이고, 광 전극(Photo-electrode, PE); 저장 전극(storage-electrode, SE); 상기 광 전극과 저장 전극 사이에 위치하는 방전 전극(discharge-electrode, DE); 상기 광 전극과 방전 전극 사이의 광 전극부에 구비되며 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 광 전극 전해질(M1); 상기 저장 전극과 방전 전극 사이의 저장 전극부에 구비되며 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 저장 전극 전해질(M2); 및 상기 광 전극 전해질을 수용하는 제1 외부전해조 내부에 도입되며 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 고체 활물질(S);을 포함하는 셀 내부와, 상기 광 전극 전해질(M1) 및 고체 활물질(S)을 수용하는 제1 외부전해조; 상기 저장 전극 전해질(M2)을 수용하는 제2 외부전해조; 상기 제1 외부전해조와 제2 외부전해조에서 각각 광 전극 전해질(M1) 과 저장 전극 전해질(M2)을 셀 내부로 공급하는 제1 펌프 및 제2 펌프;로 구성된 셀 외부를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 태양전지-흐름전지 일체형 장치 제조방법은, (a) TiO_2, ZnO, NiO 및 Al_2O_3로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 광 전극을 제조하는 단계; (b)Pt 금속, 카본펠트, 카본페이퍼 및 카본 블랙 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 저장 전극을 제조하는 단계; (c) 리튬이온 전도성 분리막의 광 전극과 마주하는 면에 백금(Pt)을 증착시켜 방전 전극을 제조하는 단계; (d) 상기 광 전극과 상기 방전 전극 사이의 광 전극부에 주입되는 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 광 전극 전해질(M1)을 준비하는 단계; (e) 상기 저장 전극과 상기 방전 전극 사이의 저장 전극부에 주입되는 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 저장 전극 전해질(M2)을 준비하는 단계; (f) 상기 광 전극 전해질(M1) 내에 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되

는 1종 이상을 고체 활물질(S)로 도입하는 단계; (g) 상기 광 전극 및 저장 전극 사이에 상기 방전 전극을 구비하고 상기 고체 활물질(S)이 도입된 광 전극 전해질(M1) 및 저장 전극 전해질(M2)을 포함하여 셀 어셈블리를 형성하는 단계; (h) 상기 광 전극 전해질(M1) 및 고체 활물질(S)을 수용하는 제1 외부전해조 및 제1 펌프를 준비하여 셀 어셈블리의 광 전극부와 연결하는 단계; 및 (i) 상기 저장 전극 전해질(M2)을 수용하는 제2 외부전해조 및 제2 펌프를 준비하여 셀 어셈블리의 저장 전극부와 연결하는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에 고체 활물질 도입하여 상기 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 에너지 전환 효율 및 에너지 저장 용량을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고에너지 밀도 특성을 갖는 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 구조 및 구동원리를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 활물질(S)의 충전 및 방전 과정의 작동 원리를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 활물질이 도입된 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 1000 lux 조건에서 2시간 충전한 후 방전시켰을 때의 충/방전 그래프를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 비교예에 따른 고체 활물질이 도입되지 않은 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 1000 lux 조건에서 2시간 충전한 후 방전시켰을 때의 충/방전 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에 포함된 고체활물질과 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$의 전위 매칭 그래프를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 고체 활물질 적용 비율에 따른 용량 증가 효과를 보여주는 충/방전 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 활물질이 적용된 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 광-충전 전류 J_{ch}값의 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 비교예에 따른 고체 활물질이 적용되지 않은 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 광-충전 전류 J_{ch}값의 그래프를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에서 고체활물질을 적용하지 않고, 광 전극 전해질(M1)로서 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$ 대신 $Co^{2+/3+}(bpy)(PF_6)_{1/2}$을 적용하였을 때의 광-충전 전류 J_{ch}값의 그래프를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에서 고체활물질을 적용하지 않고 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$ 대신 $Co^{2+/3+}(bpy)(PF_6)_{1/2}$을 포함하였을 때의 충/방전 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 다른 설명이 없는 한, 각 도면에 제시된 동일한 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0015] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 발명의 범위를 설명된 실시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 출원을 통해 권리로서 청구하고자 하는 범위는 이들에 대한 모든 변경, 균등 물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0016] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0018] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0019] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 고에너지 밀도 특성을 갖는 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 구조 및 구동원리를 나타내는 개략도이다.

[0020] 아래에서는 도 1을 참조하여 본 발명의 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 구조 및 구동 원리에 대해 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치는, 크게 셀 내부와 셀 외부로 구성되어 있다.

[0022] 셀 내부는 광 전극(Photo-electrode, PE); 저장 전극(storage-electrode, SE); 상기 광 전극과 저장 전극 사이에 위치하는 방전 전극(discharge-electrode, DE); 상기 광 전극과 방전 전극 사이의 광 전극부에 구비되며 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 광 전극 전해질(M1); 상기 저장 전극과 방전 전극 사이의 저장 전극부에 구비되며 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 저장 전극 전해질(M2); 및 상기 광 전극 전해질 내부에 도입되며 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 고체 활물질(S);을 포함한다.

[0023] 셀 외부는 상기 광 전극 전해질(M1) 및 고체 활물질(S)을 수용하는 제1 외부전해조; 상기 저장 전극 전해질(M2)을 수용하는 제2 외부전해조; 상기 제1 외부전해조와 제2 외부전해조에서 각각 광 전극 전해질(M1)과 저장 전극 전해질(M2)을 각각 셀 내부로 공급하는 제1 펌프 및 제2 펌프;를 포함한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치는, 세 가지 전극과 두 종류의 전해질 및 고체 활물질(S)을 포함한다.

[0025] 상기 세 가지 전극은 광 전극(Photo-electrode, PE), 저장 전극(storage-electrode, SE), 상기 광 전극과 저장 전극 사이에 위치하는 방전 전극(discharge-electrode, DE)으로 구성되어 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극은 광 감응성 염료가 부착된 염료 감응 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다.

[0027] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 광 전극에 적층되는 염료 감응 금속산화물 입자는 TiO_2, ZnO, NiO 및 Al_2O_3 로 이루어진 군에서 선택되는 1종이상을 포함할 수 있다.

[0028] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 금속 산화물에 부착되는 광 감응성 염료는 Y123, DN-F10 및 XY1b 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 저장 전극은 Pt 금속, 카본펠트, 카본페이퍼 및 카본 블랙 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방전 전극은 리튬이온 전도성 분리막의 양면 중 광 전극과 마주하는 면에 백금(Pt)을 증착시켜 형성되는 것일 수 있다.

[0031] 전술한 상기 두 종류의 전해질은 광 전극 전해질(M1)과 저장 전극 전해질(M2)일 수 있다.

[0032] 상기 저장 전극 전해질(M2)은 저장 전극과 분리막 사이의 저장 전극부에 구비되며 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극 전해질(M1)은 광 전극과 방전 전극 사이의 광 전극부에 구비되며 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 아울러 산화/환원종 농도에 따라 전위가 변동하고, 방전 시 환원되고 충전 시 산화되는 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0034] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 광 전극 전해질(M1)에 포함되는 상기 구리계 물질은 $Cu(dmp)_2$, Cu(bpy)2 , Cu(tmby)2 및 Cu(dmby)2 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 이온 또는 염의 형태일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 저장 전극 전해질(M2)은 상기 저장 전극과 방전 전극 사이의 저장 전극부에 구비되며 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 아울러 생성된 전자를 저장하는 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0036] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 저장 전극 전해질(M2)에 포함되는 상기 퀴논계 물질은 1,4-벤조퀴논(1,4-benzoquinone), 2-methyl-1,4-benzoquinone 및 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 상기 고체 활물질(S)은 니켈폼(Ni-foam) 기재 내부에 고정된 형태로 제작되어 제1 외부전해조 내에 위치하는 것일 수 있다.

[0038] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 고체 활물질(S)은 슬러리 용액에 포함되어 드롭캐스팅(drop casting) 방식으로 니켈폼 기재 내부에 코팅되어 고정될 수 있다. 상기 슬러리 용액은 고체 활물질, 도전제, 바인더, 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0039] 상기 고체 활물질(S)은 산화/환원종 농도에 상관없이 전위가 일정하게 유지되는 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0040] 더욱 구체적으로는, 상기 고체 활물질(S)의 산화/환원 준위는 액상의 광 전극 전해질(M1)의 산화/환원 준위와 동일한 것일 수 있으나, 동일하지 않다 하더라도 공용매 등의 사용으로 액상의 광 전극 전해질(M1)의 산화/환원 준위를 조정하여 고체 활물질(S)의 산화/환원 준위와 일치시킬 수 있으므로 그 범위가 한정되지 않는다. 다만 광 전극 전해질의 충전 전위는 0.6 내지 1.2 V vs. NHE 범위이고, 방전 전위는 0.6 내지 1.1 V vs. NHE 범위를 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 액상의 광 전극 전해질(M1)은 산화/환원종 농도에 따라 전위 변화가 발생한다. 상기 고체 활물질(S)은 액상의 광 전극 전해질(M1)의 전위 변화에 의해 산화/환원반응이 일어날 수 있다.

[0042] 보다 구체적으로 충전 과정에서는, 염료 내의 빛에 의해 여기된 전자가 저장전극으로 이동하면, 산화된 염료를 재생시키기 위해 광 전극 전해질(M1)이 산화되어 전자를 잃고, 광 전극 전해질(M1)의 산화종 농도가 높아지면 산화/환원 준위가 고체 활물질(S)의 산화/환원 준위보다 낮아지게 된다. 이때, 고정된 준위를 가지는 고체 활물질은 광 전극 전해질(M1)과의 전위 차이로 인해 전자를 내어주며 산화되고 동시에 광 전극 전해질(M1)은 환원된다.

[0043] 방전 과정은 상기 충전 과정과 대비하여 전위 변화 및 산화/환원반응의 진행이 반대로 일어난다.

[0044] 충전 및 방전과정에 따른 고체 활물질의 산화/환원반응 및 광 전극 전해질(M1)의 준위변화를 도 2에 나타내었다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극 전해질 내부에 도입되는 고체 활물질(S)은 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 것일 수 있다.

[0046] [화학식1] $Li_aNi_{1-(x+y+z)}Co_xMn_yMe_zO_2$

[0047] (여기서, Me는 Fe, Mo, Cr, Na, K, Pt, Ca, Au, B, V, Sn, P, Sr, Ba, B, Ti, Zr, Al, Hf, Ta, Mg, V, Zn, Si, Y, Sn, Ge, Nb, W 및 Cu로부터 선택되는 1종 이상인 것이고, $0.8 \le a \le 1.2$, $0 \le x \le 0.2$, $0 \le y \le 0.2$, $0 \le z \le 0.1$이다.)

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 1000 lux의 광조건 하에 10 μA의 전류로 2시간 충전한 후 방전시켰을 때, 방전용량이 90 내지 100μAh 범위일 수 있다.

[0049] 특히, 실내조명 조건(1000 lux)하에 10μA의 전류로 2시간 충전한 후 방전 시켰을 때 고체 활물질(S)을 광 전극 전해질(M1)에 도입한 장치는 고체 활물질(S)을 도입하지 않은 장치에 비해 약 3배 가량 더 큰 에너지 저장 용량을 나타낼 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 광-전기 전환효율은 1000 lux 조건 하에, 10 내지 11% 범위일 수 있다.

[0051] 본 발명의 다른 일 측면에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법을 제공한다.

[0052] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조방법은 후술하는 (a) 내지 (i)단계를 포함한다.

[0053] (a) TiO_2, ZnO, NiO 및 Al_2O_3 으로 이루어진 금속산화물 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 광 전극을 제조하는 단계;

[0054] (b) Pt 금속, 카본펠트, 카본페이퍼 및 카본 블랙 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 저장 전극을 제조하는 단계;

[0055] (c) 리튬이온 전도성 분리막의 광 전극과 마주하는 면에 백금(Pt)을 증착시켜 방전 전극을 제조하는 단계;

[0056] (d) 상기 광 전극과 상기 방전 전극 사이의 광 전극부에 주입되는 구리계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함하는 광 전극 전해질(M1)을 준비하는 단계;

[0057] (e) 상기 저장 전극과 상기 방전 전극 사이의 저장 전극부에 주입되는 p-벤조퀴논계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 저장 전극 전해질(M2)을 준비하는 단계;

[0058] (f) 상기 광 전극 전해질(M1)을 수용하는 제1 외부전해조 내에 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 고체 활물질(S)로 도입하는 단계;

[0059] (g) 상기 광 전극 및 저장 전극 사이에 상기 방전 전극을 구비하고 상기 고체 활물질(S)이 도입된 광 전극 전해질(M1) 및 저장 전극 전해질(M2)을 포함하여 셀 어셈블리를 형성하는 단계;

[0060] (h) 상기 광 전극 전해질(M1) 및 고체 활물질(S)을 수용하는 제1 외부전해조 및 제1 펌프를 준비하여 셀 어셈블리의 광 전극부와 연결하는 단계; 및

[0061] (i) 상기 저장 전극 전해질(M2)을 수용하는 제2 외부전해조 및 제2 펌프를 준비하여 셀 어셈블리의 저장 전극부와 연결하는 단계;

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광 전극 전해질(M1) 내에 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 고체 활물질(S)로 도입하는 (f)단계는, 드롭캐스팅(drop casting)방식을 채용하여 니켈폼 기재 내부를 슬러리 용액으로 코팅하는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 슬러리 용액은 고체 활물질(S), 도전제, 바인더 및 용매를 포함할 수 있다.

[0064] 보다 구체적인 일 예로서, 상기 고체 활물질(S)은 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 산화환원물질로 포함할 수 있다.

[0065] [화학식1] $Li_aNi_{1-(x+y+z)}Co_xMn_yMe_zO_2$

[0066] (여기서, Me는 Fe, Mo, Cr, Na, K, Pt, Ca, Au, B, V, Sn, P, Sr, Ba, B, Ti, Zr, Al, Hf, Ta, Mg, V, Zn, Si, Y, Sn, Ge, Nb, W 및 Cu로부터 선택되는 1종 이상인 것이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.1$이다.)

[0067] 상기 도전재는 카본블랙, Acetylene black, SuperP 및 Ketjen black으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 바인더는 PVdF(Polyvinylene fluoride)를 포함할 수 있다.

[0069] 상기 용매는 NMP(N-methyl pyrrolidone)을 포함할 수 있다.

[0070] 상기 고체 활물질(S)은 슬러리 용액 전체 중량을 기준으로 80 내지 95 중량% 범위로 슬러리 용액에 혼합될 수 있다.

[0071] 상기 광 전극 전해질(M1)의 중량에 대한 고체 활물질(S)의 중량의 비를 0.07 : 1 내지 1.66 : 1 범위로 하여 고체 활물질(S)을 광 전극 전해질(M1) 내에 도입할 수 있다.

[0072] 다음은 본 발명의 태양전지-흐름전지 일체형 장치에 대한 일 실시예 및 비교예를 설명한다.

[0073] **(실시예)**

[0074] **광 전극의 제조**

[0075] FTO 기판을 이용하여 아세톤, 에탄올 및 DI water를 이용하여 초음파 세정처리된 FTO 기판 상에 광 전극을 형성하였다. 이 때, 150℃에서 10분, 325℃에서 5분, 327℃에서 5분 및 450℃에서 15분, 500℃에서 30분으로 점차 온도를 올려가며 열처리하였다. 이후, 80℃ 온도에서 자연 건조 과정을 거쳐 광 활성화 면적이 1.0× 1.0㎠ 이고 두께가 2.5㎛인 광 전극을 제조하였다.

[0076] **저장 전극의 제조**

[0077] FTO 기판을 이용하여 아세톤, 에탄올 및 DI water를 이용하여 초음파 세정처리된 FTO 기판 상에 저장 전극을 형성하였다. Carbon black(Elcpcarb B/SP, Solaronix SA) 페이스트를 닥터 블레이드 코팅법을 이용하여 기판 위에 부착시킨 후, 400℃에서 30분간 열처리 한 후 자연 건조하였다.

[0078] **셀 어셈블리의 제조**

[0079] 위에서 제조한 광 전극에 백금(Pt) 증착된 리튬이온 전도성 분리막과 저장 전극을 60㎛ surlyn수지(MEltonix 1170-60, Solaronix SA)를 이용하여 순차적으로 부착한 후, 이들과 광 전극 전해질, 저장 전극 전해질을 포함하는 셀 어셈블리를 제조하였다.

[0080] 광 전극 전해질로서 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$를 포함하는 0.25M $Cu^{+}(dmp)_2TFSI$, 0.05M $Cu^{2+}(dmp)_2TFSI/Cl$, 0.1M의 LiTFSI 및 0.5M 4-tert-butylpyridine을 gamma-butyloracton에 용해하여 포함시켰다.

[0081] 저장 전극 전해질로서 1,4-벤조퀴논을 포함하는 0.2M 1,4-벤조퀴논, 0.1M LiTFSI를 propylene carbonate에 용해하여 포함시켰다.

[0082] **고체 활물질이 도입된 태양전지-흐름전지 일체형 장치의 제조**

[0083] 고체 활물질로 니켈코발트망간($Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$), 도전재로 카본블랙, 바인더로 PVdF(Polyvinylidene fluoride), 용매로 NMP(N-methyl pyrrolidone)을 포함하여 구성된 고체 활물질 슬러리를 제조하고, Ni-foam에 상기 슬러리 용액을 드랍캐스팅(drop casting)법을 이용하여 고르게 떨어뜨린 후, 건조하여 저장조에 도입이 가능한 구조물을 제조한다. 상기 제조된 구조물, 방전전극, 광 전극, 저장전극, 외부 탱크를 포함하여 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 제조하였다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고체 활물질이 도입된 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 이용하여 고체 활물질에서 발현되는 성능을 측정하였다. 도 5 내지 도 10에 상기 성능을 측정한 결과를 나타내었다.

[0085] **(비교예)**

[0086] Ni-foam 형태의 고체 활물질이 저장조에 도입되지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 태양전지-흐름전지 일체형 장치를 제조하였다.

[0087] 상기 실시예와 비교예에 따라 각각 제조한 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 성능을 비교 분석하기 위해서 각각의 일체형 시스템에 대해 실내광 충전 및 방전 측정을 수행하였고 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0088] 도 3은 고체 활물질이 저장조에 도입되지 않은 일체형 시스템이고, 도 4는 고체 활물질이 저장조에 도입된 일체형 시스템을 실내광 조건(1000 lux LED 조명)에서 2시간 충전 후 방전 결과 (10㎂ 정전류 방전)을 나타낸 그래프이다.

[0089] 도 3과 도 4에 도시한 바와 같이 충전 시, 실시예 1과 같이 고체 활물질이 적용된 일체형시스템의 경우, 동일한 충전 시간 하에서 비교예 1의 일체형 시스템보다 더 높은 저장 용량을 보임을 확인할 수 있었다.

[0090] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에 포함된 고체활물질과 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$의 전위 매칭 그래프를 나타낸 것이다.

[0091] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제공되는 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 고체 활물질 적용 비율에 따른 용량 증가 효과를 보여주는 충/방전 그래프를 나타낸 것이다.

[0092] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 활물질이 적용된 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 광-

충전 전류 J_{ch}값의 그래프를 나타낸 것이다.

[0093] 도 8은 본 발명의 일 비교예에 따른 고체 활물질이 적용되지 않은 염료감응형 태양전지-흐름전지 일체형 시스템의 광-충전 전류 J_{ch}값의 그래프를 나타낸 것이다.

[0094] 도 7 및 도 8에 따르면, 고체 활물질을 적용한 실시예가 비교예보다 높은 전류밀도를 유지함을 확인할 수 있다.

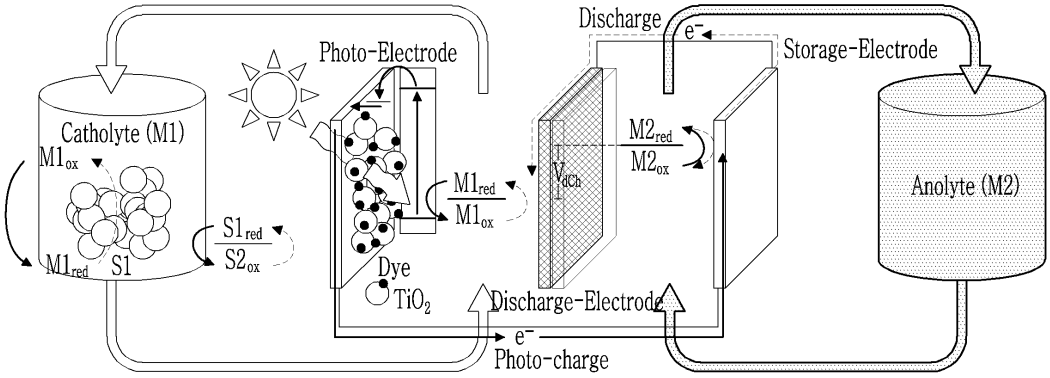
[0095] 도 9는 본 발명의 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에서 고체활물질을 적용하지 않고, 광 전극 전해질(M1)로서 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$ 대신 $Co^{2+/3+}(bpy)(PF_6)_{1/2}$을 적용하였을 때의 광-충전 전류 J_{ch}값의 그래프를 나타낸 것이다.

[0096] 도 10은 본 발명의 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에서 고체활물질을 적용하지 않고 $Cu^{+/2+}(dmp)_2TFSI/Cl$ 대신 $Co^{2+/3+}(bpy)(PF_6)_{1/2}$을 포함하였을 때의 충/방전 그래프를 나타낸 것이다.

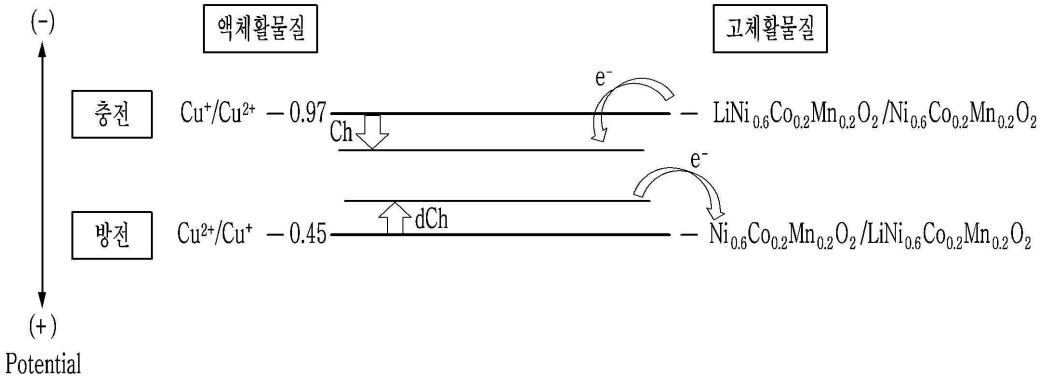
[0097] 도 9 및 도 10에 따르면, 고체 활물질을 도입하지 않은 비교예는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지-흐름전지 일체형 시스템에 비하여 낮은 충전 전류 및 낮은 방전 용량을 나타냄을 확인할 수 있다.

도면

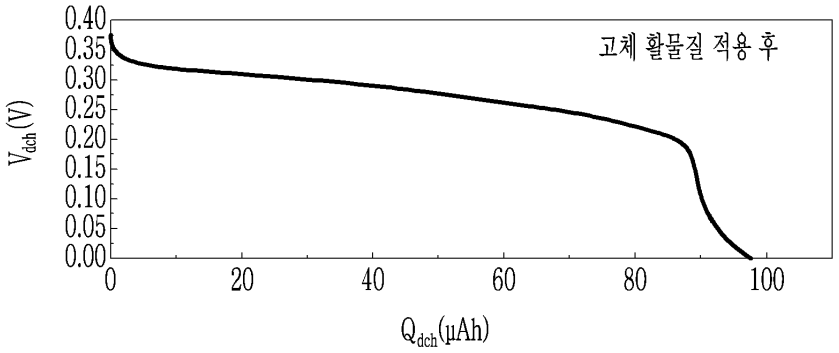
도면1



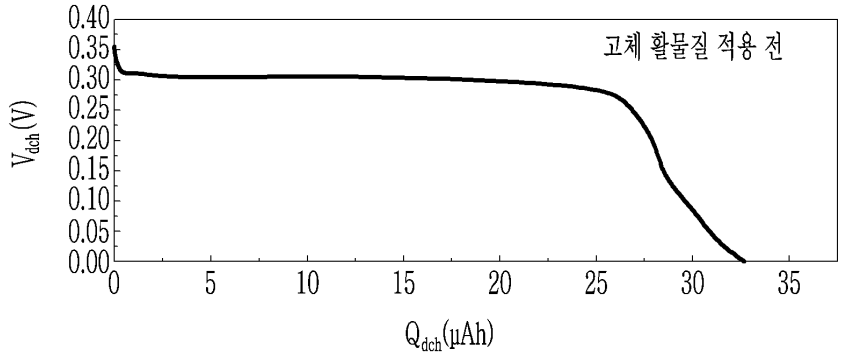
도면2



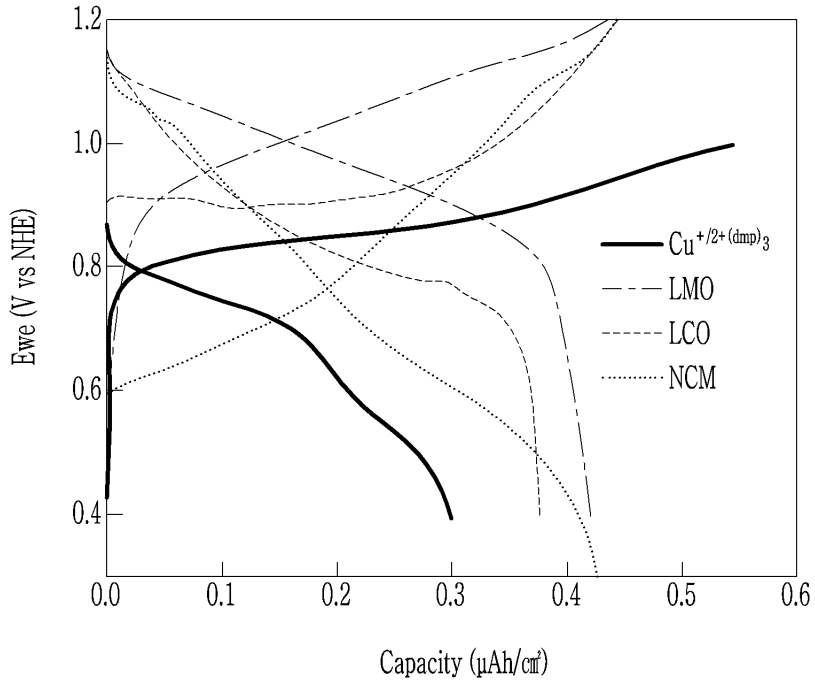
도면3


고체 활물질 적용 후
V_{dch}(V)
Q_{dch}(μAh)
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0
20
40
60
80
100

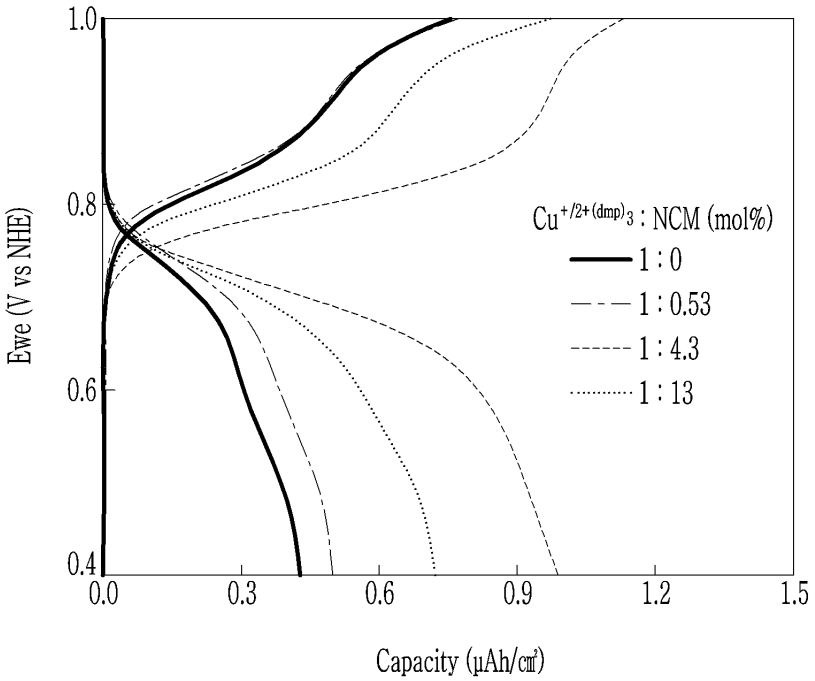
도면4


고체 활물질 적용 전
V_{dch}(V)
Q_{dch}(μAh)
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0
5
10
15
20
25
30
35

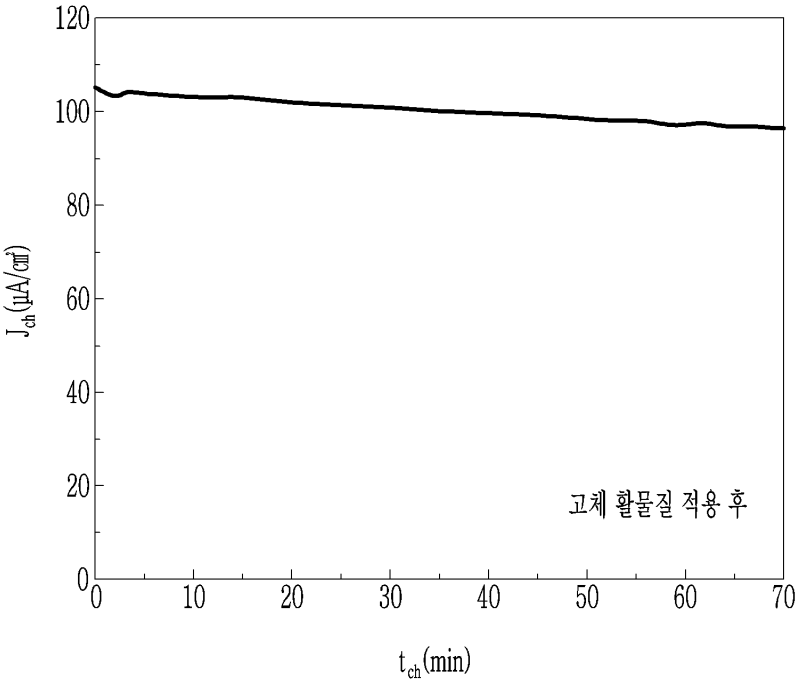
도면5


Ewe (V vs NHE)
Capacity (μAh/㎠)
$Cu^{+/2+(dmp)_3}$
LMO
LCO
NCM
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6

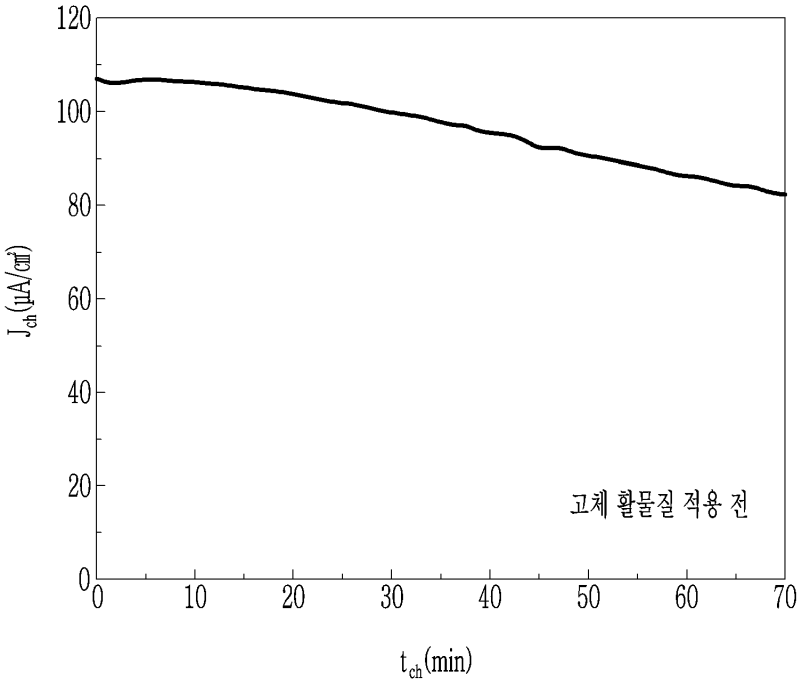
도면6


1.0
0.8
0.6
0.4
Ewe (V vs NHE)
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
Capacity (μAh/㎠)
Cu+/2+(dmp)3 : NCM (mol%)
1 : 0
1 : 0.53
1 : 4.3
1 : 13

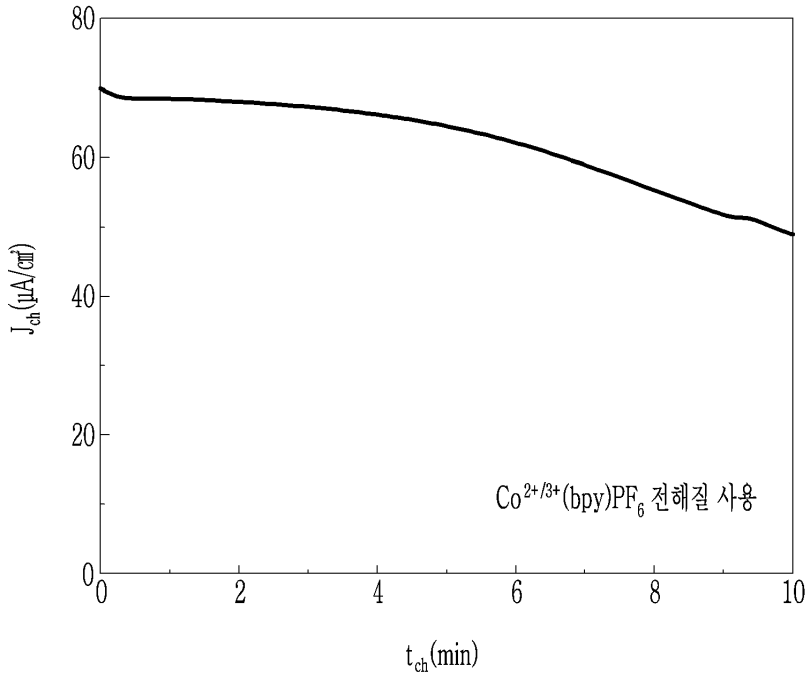
도면7


120
100
80
60
40
20
0
Jch (μA/㎠)
0
10
20
30
40
50
60
70
tch (min)
고체 활물질 적용 후

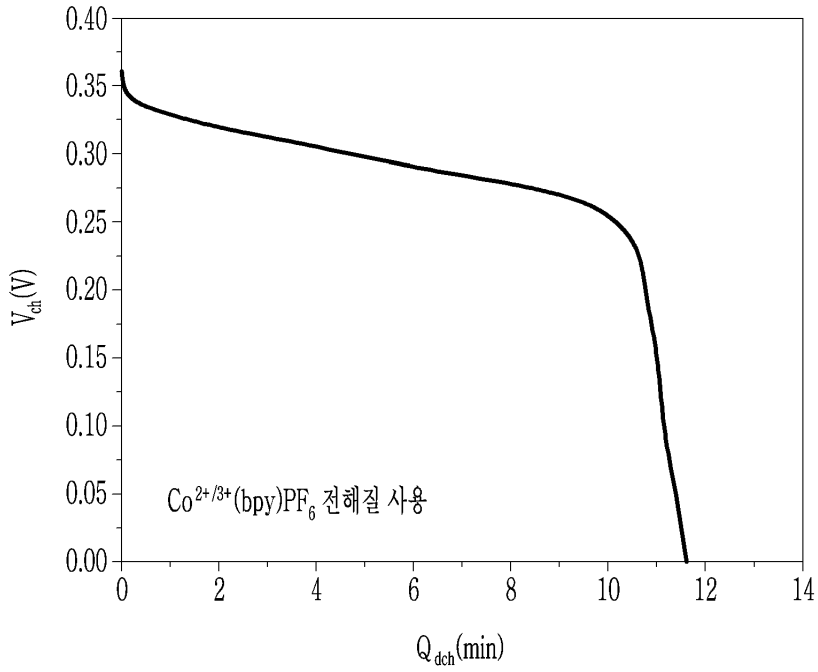
도면8


120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
J_{ch}(μA/㎠)
t_{ch}(min)
고체 활물질 적용 전

도면9


80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
J_{ch}(μA/㎠)
t_{ch}(min)
$Co^{2+/3+}(bpy)PF_6$ 전해질 사용

도면10


0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
V_{ch}(V)
0
2
4
6
8
10
12
14
Q_{dch}(min)
$Co^{2+/3+}(bpy)PF_6$ 전해질 사용